

30.07.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 19 SEP 2003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 4月 7日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-103462
[ST. 10/C]: [JP 2003-103462]

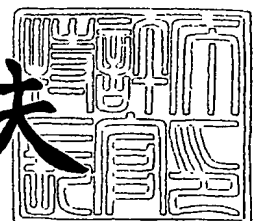
出 願 人
Applicant(s): セイコーエプソン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J0095637

【提出日】 平成15年 4月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/02

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 ウィリアム マリット

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095728

【弁理士】

【氏名又は名称】 上柳 雅誉

【連絡先】 0 2 6 6 - 5 2 - 3 5 2 8

【選任した代理人】

【識別番号】 100107076

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤網 英吉

【選任した代理人】

【識別番号】 100107261

【弁理士】

【氏名又は名称】 須澤 修

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013044

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109826

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性インク組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 顔料分散水性インク組成物であって、

(a) 主溶媒としての水と、

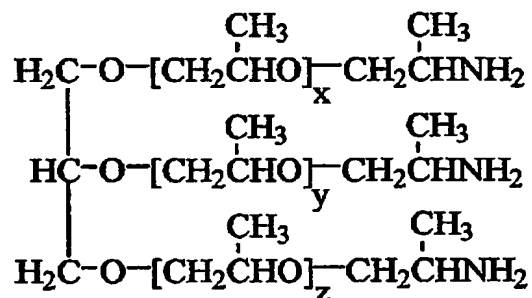
(b) 顔料と、

(c) 顔料分散剤として、2 個以上のポリウロン酸の還元末端に 1 個のグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが還元的にアミン化されてなるポリウロン酸誘導体と、を含んでなる、水性インク組成物。

【請求項 2】 前記ポリウロン酸が、1, 4-結合ポリ（ α -D-ガラクトン酸）または 1, 4-結合ポリ（ α -L-グルロン酸）を主成分とするものである、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 3】 前記グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが、以下の一般式で表わされる請求項 1 に記載のインク組成物。

【化 1】



（式中、 $x + y + z$ の総和の平均値は、30 以上 120 以下である。）

【請求項 4】 前記顔料 0.1～10 重量％と、前記顔料分散剤 0.1～20 重量％と、水性キャリア媒体 70～99.8 重量％とを含有してなる、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 5】 前記ポリウロン酸部分の数平均分子量が 700 以上である請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 6】 前記顔料分散剤のポリウロン酸部分が、有機塩基、アルカノールアミン、アルカリ金属水酸化物、およびそれらの混合物からなる群から選択

された中和剤で中和されたものである、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 7】 請求項 1 に記載のインク組成物を記録媒体に付着させることを特徴とする記録方法。

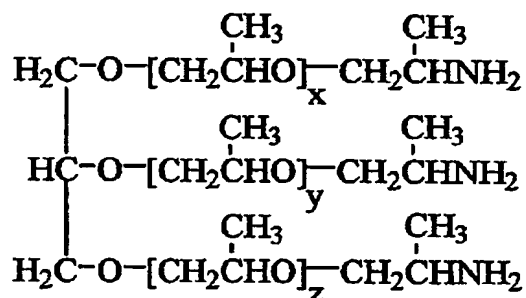
【請求項 8】 請求項 1 に記載のインク組成物の液滴を吐出させて記録媒体上に付着させることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 9】 請求項 7 に記載の記録方法によって記録された記録物。

【請求項 10】 2 個以上のポリウロン酸の還元末端に 1 個のグリセリルポリ(オキシプロピレン) トリアミンが還元的にアミン化されてなる、ポリウロン酸誘導体。

【請求項 11】 前記グリセリルポリ(オキシプロピレン) トリアミンが以下の一般式で表わされる、請求項 10 に記載のポリウロン酸誘導体。

【化 2】



(式中、 $x + y + z$ の総和の平均値は、30 以上 120 以下である。)

【請求項 12】 前記ポリウロン酸部分の数平均分子量が 700 以上である請求項 10 に記載のポリウロン酸誘導体。

【請求項 13】 請求項 10 に記載のポリウロン酸誘導体を含んでなる、顔料分散剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、とりわけ普通紙において、信頼性のある印刷性能を得られるとともに、印字品質の優れた印刷画像が得られる顔料分散水性インク組成物に関する。特に、インクジェット記録用顔料分散水性インク組成物に関する。また、本発明

は、単純な工程かつ低コストで調製できる、顔料分散水性インク組成物の1つの構成物である顔料分散剤にも関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット印刷は、コンピュータにより発生するデジタル信号にプリンタが応答してインク滴を生成する非インパクト印刷法である。インク滴は、紙や透明フィルム等の基材に付着する。インクジェットプリンタは、印字品質、低コスト、比較的静かな動作音、グラフィック形成能により、広く普及している。

【0003】

インクジェットプリンタに使用されるインクは、染料系インクまたは顔料系インクに分類できる。染料系インクは、ほとんどの用途において満足できるものであるが、一般的に耐光性および耐水性に劣ることがある。印刷物にはある程度の耐久性が期待されるため、染料系インクにより得た印刷画像が耐光性および耐水性において劣ることは問題となる。一方、顔料系インクは、耐光性および耐水性に優れる。したがって、耐久性が求められる印刷物においては、染料系インクよりも顔料系インクが一般的に好ましい。

【0004】

インクジェット記録において、主に以下の3つの事項が重要とされている。すなわち、(1)信頼性、(2)乾燥速度、および(3)印刷物品質である。信頼性は、一般に以下の4つの基準で評価される。その第一は、インク滴重量が経時的に変化せず、かつ良好な方向性が維持されることを内容とする、連続印刷条件下における耐久性である。良好な方向性とは、ノズルから吐出されるインク滴の角度のずれがノズル面に対して垂直から $\pm 0.5^\circ$ 内であることを意味する。その第二は、印刷が停止している間に、ノズルが閉塞しないことを内容とする、断続的印刷条件下における耐久性である。その第三は、ノズルに対して限定された量の吸引操作を行なうことにより、最初の印刷動作と変わらない印刷動作（インク滴重量および良好な方向性）を回復できることを内容とする、プリントヘッド内でのインクの長期保存耐久性である。その第四は、2つの極端な温度条件下における保存、さらには極端な温度に繰り返しさらされたときに、長時間にわたり

インクがその化学的および物理的安定性を保持することを内容とする、保存安定性である。

【0005】

インクの乾燥速度は、プリンタの処理速度を決定する重要な因子である。ページプリンタでは、印刷された用紙上のインクは、次の用紙が接触する前に乾燥状態にななければならない。もしインクが乾燥していないならば、汚れが生じる。

【0006】

印刷物品質は、一般に、2つの因子により定義される。すなわち、(1) カラー特性、および(2) 非カラー画像特性である。インクのカラー特性は、印刷されたインクの光学濃度および色相を決定する色座標により測定される。また、画像の精細度を決定する非カラー特性とは、解像度(単位面積当たりの液滴数)、1滴当たりの被覆面積、エッジの鋭さもしくは鮮鋭度、およびサテライト(印刷文字の周囲の漂遊液滴)もしくはフェザリング(ヒゲ状にじみ)等のドット周囲の欠陥を意味する。

【0007】

インクジェット記録において重要なことは、エッジが鋭く、または画像が鮮鋭で、かつできるだけフェザリングと呼ばれるにじみの少ない印刷物を、「普通紙」において得ることができるかどうか、ということである。ここで「普通紙」とは、広範な多種多様な市販の紙、とりわけ静電コピーに用いられる紙を意味する。このような市販の紙は、インクジェットプリンタに適合された独特の構造、組成または狭い特性のものとはされていない。最近、普通紙に優れた印刷物品質を実現できるインクジェットプリンタが、益々求められている。本発明における主な焦点は、普通紙における、印刷画像のエッジの鋭さまたは鮮鋭度により定義される印刷物品質である。

【0008】

普通紙に良好な品質の印刷物を得られるように適切に構成された顔料系インクは、従来の顔料系インクや染料系インクよりも好ましい。インク滴が、インクジェット印刷により吐出され、紙面に接触すると、インクが接触点から広がり、紙に浸透する。ほとんどの普通紙に存在するセルロース繊維は、毛管作用により、

個々の繊維の長さの方向に沿って液体を吸い込む芯の役割を果たす。着色剤を溶剤に均一に溶解した染料系インクの場合、着色剤は広がり、浸透し、セルロース繊維の長さ方向に沿って、着色剤は溶剤と全く同じ程度に吸い込まれる。染料系インクを用いた場合、得られる着色ドットのエッジの明瞭性が悪くフェザリングを伴うことがある。着色剤を溶剤に均一に分散した顔料系インクの場合、着色剤の分散安定性が紙との接触により失われない限り、着色剤は広がり、浸透し、セルロース繊維の長さ方向に沿って、溶剤とほぼ同じ程度にまで吸い込まれる。通常の顔料系インクを用いた場合、得られる着色ドットのエッジの明瞭性が悪くフェザリングを伴うことがある。これに対して、着色剤の分散安定性が紙との接触により失われてしまうように適切に構成された顔料系インクでは、着色剤は広がり、浸透せず、すなわちセルロース繊維の長さ方向に沿って吸い込まれない。この種のインクでは、着色剤は溶剤キャリアから効果的に分離する。その結果、エッジの境界が鮮明で、フェザリングは無視できる程度の着色ドットが得られる。

【0009】

水に顔料を分散させる分散剤は、当業者に公知であり、塗料等の被膜を種々の基材に適用するのに使用されてきた。安定な顔料の分散は、立体構造的な安定化のみによるか、または立体構造的な安定化とイオン安定化との両方の組み合わせにより安定性を付与する顔料分散剤を用いることにより得られる。立体構造的な安定化のみを付与するポリマー分散剤としては、例えば、非イオン性水溶性ポリマーに属するものであって、ポリビニルアルコール、セルロース樹脂、エチレンオキシド変性フェニルおよびエチレンオキシド／プロピレンオキシドポリマーなどが挙げられる。このようなポリマーを含有する顔料分散体は紙と接触しても、分散安定性を失わない。したがって、エッジの明瞭性が悪く、フェザリングの生じた印刷画像が得られることがある。

【0010】

立体構造的な安定化とイオン安定化との両方を付与するポリマー分散剤としては、例えば、中和したアクリル酸、マレイン酸またはビニルスルホン酸のモノマーから構成されたものが挙げられる。適切に構成された、立体構造的安定化／イ

オン安定化の種である、ポリマー分散剤を含有する顔料分散体は、理想的には、紙と接触すると分散安定性を失い、エッジ境界が鮮明でフェザリングが無視できる印刷画像が得られる。紙と接触したときに、この種のポリマー分散体が分散安定性を失う機構を、以下に説明する。

【0011】

この種のポリマーは、複数の中和された酸官能基を有し、アニオン性高分子電解質として分類できる。典型的に、アニオン性高分子電解質は、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の多価カチオンと結合する。多価カチオンが結合する強度および感度は、線電荷密度と高分子電解質の構造に依存する。複数の中和された酸官能基を有するポリマーを含有する適切に構成された顔料分散体では、ポリマーは、一般に普通紙の表面に存在する多価カチオンに結合する。もし多価カチオンとの結合が十分であれば、分散剤のアニオン電荷密度が部分的または完全に中和される。電荷の中和によりイオン安定化が失われるとともに、着色剤の分散安定性がなくなる。上記したように、着色剤の分散安定性がなくなると、着色剤が溶剤から分離する。その結果、フェザリングの無い、エッジの境界が鮮明な印刷画像が得られることとなる。

【0012】

高分子電解質に多価カチオンが結合する強度および感度は、高分子電解質の線電荷密度および高分子電解質の構造に依存する。一般的に、高分子電解質の線電荷密度が大きいほど、高分子電解質と多価カチオンとの間の結合相互作用が大きい。中和した酸官能基が隣接モノマー単位上にあるポリマーの線電荷密度は、中和した酸官能基が非イオン性モノマー単位をはさんで点在するモノマー単位上にあるポリマーよりも大きい。例えば、ポリアクリル酸の線電荷密度は、アクリル酸とスチレンとのランダムポリマーよりも大きい。高分子電解質の構造も、また、多価カチオンが結合する強度と感度に影響を及ぼす。もし、高分子電解質上の結合部位が多価カチオンのイオン半径に最適に整合する形状および配位環境を有するならば、高分子電解質と多価カチオンとの間の結合相互作用は、特別の構造上の特徴を有しない類似の高分子電解質よりも大きい。 Ca^{2+} （イオン半径：0.114 nm；六配位）について最適である結合部位は、 Mg^{2+} （イオン半

径: 0.086 nm; 六配位) に対しては、必ずしも最適ではないことは明らかである。一方で、 Ca^{2+} (イオン半径: 0.114 nm; 六配位) について最適である結合部位は、一価の Na^{+} (イオン半径: 0.116 nm; 六配位) によく結合することは容易に理解される。

【0013】

しかしながら、親水性である中和されたアクリル酸、マレイン酸、またはビニルスルホン酸のモノマーのみから構成されているポリマー分散剤は、安定な顔料分散体を生じない。その理由は、親水性官能基が通常顔料の表面に十分に付着しないからである。安定な顔料分散体を得ることができるのは、顔料の表面に吸着し、かつ付着する1つ以上の疎水性部分を、ポリマー分散剤も含有する場合のみである。したがって、立体構造的な安定化とイオン安定化との両方を付与するポリマー分散剤は、疎水部分と親水性部分との両方を含有しなければならない。

【0014】

米国特許第6, 242, 529号明細書(特許文献1参照)には、疎水性ポリマーがポリウロン酸の還元末端に共有結合的に結合したポリウロン酸誘導体である分散剤として、上記の多数の特徴が記載されている。上記特許発明に係る疎水性ポリマーは、スチレンまたは置換スチレン、ビニルピリジンまたは置換ピリジン、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ブタジエンおよびイソプレンからなる群から選択された少なくとも1つのモノマーから生成されたホモポリマーまたはコポリマーである。疎水性ポリマーには、また、ポリ(ジメチルシロキサン)、疎水性ポリアミドおよび疎水性ポリアミンも含む。米国特許第6, 242, 529号に請求されている疎水性ポリマーのすべてが、直ちに使用できる形ではなく、かつ相対的に低価格で入手できない。ここにおける「直ちに使用できる形」とは、疎水性ポリマーが1つのアミン官能基または限定された小数のアミン官能基を有し、1工程でポリウロン酸の還元末端にアミンを1つ共有結合的に結合できる状態にあるという意味である。

【0015】

疎水性ポリマーで、(1) スチレンまたは置換スチレン、ビニルピリジンまた

は置換ピリジン、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリルロニトリル、ブタジエンおよびイソプレンからなる群から選択された少なくとも1つのモノマーから生成されたホモポリマーまたはコポリマーである疎水性ポリマー、および(2)上記のように定義された、直ちに使用できる形の疎水性ポリマーは、Polymer Source Inc. 社(Dorval、ケベック州、カナダ)より市販されているが、その価格は、本発明における疎水性ポリマーの100倍を超える。このような価格は、相対的に低価格とは考えられない。同様に、疎水性ポリマーで、(1)ポリ(ジメチルシロキサン)で構成する疎水性ポリマー、および(2)上記のように定義された直ちに使用できる形になっているポリ(ジメチルシロキサン)ポリマーは、Gelest, Inc. 社(Tullytown、ペンシルベニア州、米国)より市販されているが、その価格は、本発明における疎水性ポリマーの10から20倍である。このような価格も、また、相対的に低価格とは考えられない。疎水性ポリマーで、(1)疎水性ポリアミドまたは疎水性ポリアミンである疎水性ポリマー、および(2)上記のように定義された、直ちに使用できる形になっている疎水性ポリアミドまたは疎水性ポリアミンを市販している製造元は、現時点では、知られていない。したがって、顧客仕様の製品の調達価格は、禁止的に高価であると予測され得る。米国特許第6,242,529号には、疎水性ポリアミンが、まずポリウロン酸の還元末端に共有結合的に結合し、その後ポリアミン部分が疎水性ポリアミドまたは疎水性ポリアミンに変換されるという段階的な製造による、共有結合的な結合を有する疎水性ポリアミドまたは疎水性ポリアミンが報告されている。このアプローチでの出発物質は、上記記載の直ちに使用できる形ほど高価ではないが、2工程プロセスのコストは、出発物質の価格上の利点を大幅に超える。したがって、このアプローチは、相対的に低価格とは考えられない。換言すると、米国特許第6,242,529号において請求される疎水性ポリマーはすべて、直ちに使用できる形で利用ができず、かつ相対的に低価格でないという両方の点において短所がある。したがって、このような疎水性ポリマーを含有するポリウロン酸誘導体は、最適化の程度がより低い分散剤との価格競争に十分なほどの低コストでは製造できない。

【0016】

【特許文献1】

米国特許第6, 242, 529号明細書

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

上記の例より分かるように、信頼性のある印刷性能を得られるとともに、印字品質の優れた印刷画像が得られる、顔料分散水性インク組成物に対する改良の要求がある。また、最適化の程度がより低い分散剤および最適化の程度がより低い分散水性インク組成との価格性能上の優位性を実現できる、単純な工程かつ低コストで製造できる改良された分散剤に対する要求もある。

【0018】

【課題を解決するための手段】

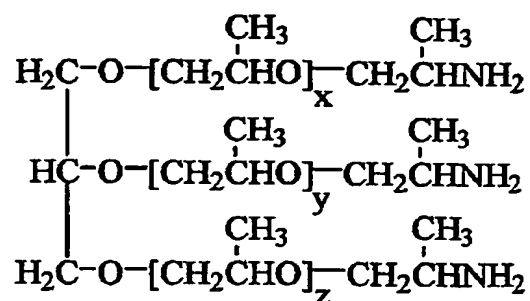
本発明の目的は、とりわけ普通紙において、信頼性のある印刷性能を得られるとともに、印字品質の優れた印刷画像が得られる、インクジェット印刷に使用される顔料分散水性インク組成物を提供することである。また、本発明は、単純な工程かつ低コストで製造できる、顔料分散水性インク組成物の構成物である分散剤を提供することも目的としている。

【0019】

そして、本発明によるインクジェット印刷に使用される顔料分散水性インク組成物は、主溶媒としての水と、顔料と、顔料分散剤として、2個以上のポリウロン酸の還元末端に1個のグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが還元的にアミン化されてなるポリウロン酸誘導体と、を含んでなる。本発明におけるグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンは、下記の一般式で表わされる。

【0020】

【化3】



(式中、 $x + y + z$ の総和の平均値は、30 以上 120 以下である。)

また、本発明は、新規のポリウロン酸誘導体およびそれを含んでなる新規の分散剤を提供することも目的とする。

【0021】

本発明に従って、2 個以上のポリウロン酸の還元末端に 1 個のグリセリルポリ(オキシプロピレン) トリアミンが還元的にアミン化されてなるポリウロン酸誘導体が提供される。また、1 個のグリセリルポリ(オキシプロピレン) トリアミンが 2 個以上のポリウロン酸の還元末端に還元的にアミン化されてなるポリウロン酸誘導体を含んでなる分散剤も提供される。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明によるインク組成物は、プリントヘッドに設けられた複数個のノズルからインクを吐出する、当業者に公知の方法を使用するインクジェットプリンタで使用するのに好適である。さらに、本発明のインク組成物は、インクの使用条件がインクジェットプリンタほど厳しくない筆記具、例えばペンに使用することも可能である。

【0023】

＜ポリウロン酸誘導体＞

本発明におけるポリウロン酸誘導体は、米国特許第 6, 242, 529 号に請求される誘導体に類似するが、本発明における誘導体が低コストの疎水性ポリマー、グリセリルポリ(オキシプロピレン) トリアミンより製造可能であることが、重大な相違点である。さらに、本発明におけるポリウロン酸誘導体は、上記低

コストの疎水性ポリマー（グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン）を改質することなくそのまま用いることによって、即ちポリウロン酸の還元末端において1工程のみの還元的アミン化反応を行うことによって、至極単純な工程で製造が可能である。換言すると、本発明における疎水性ポリマーは、直ちに使用できる形にある。上記したように、米国特許第6, 242, 529号において請求される疎水性ポリマーはすべて、直ちに使用できる形で利用ができず、かつ相対的に低価格でないという両方の点において短所がある。本発明におけるポリウロン酸誘導体が米国特許第6, 242, 529号に請求される誘導体と大きく異なる別なる点は、本発明におけるポリウロン酸誘導体が1個のポリウロン酸ではなく、複数のポリウロン酸を含むことにある。

【0024】

本発明におけるポリウロン酸誘導体は、2つの部分からなる。すなわち、（1）2個以上の親水性ポリウロン酸部分と（2）グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンより誘導された疎水性ポリマー部分である。ポリウロン酸誘導体は、本発明によるインク組成物中の顔料を分散させる分散剤として機能する。このようにして得られる顔料分散水性インク組成物は、信頼性のある印刷性能と、優れた印字品質を有する印刷画像とを、とりわけ普通紙において、提供する。その理論的な理由は定かではないが、本発明の疎水性部分と親水性部分とを併せ持つポリウロン酸誘導体は、従来知られた2つの部分を有するタイプの分散剤より、良好に機能すると予測される。したがって、分散が安定した顔料が得られ、フェザリングのない印刷画像が得られる。具体的には、ポリウロン酸誘導体の疎水性部分が顔料表面に付着し、顔料粒子をインク組成物中に良好に分散させる。また、ポリウロン酸誘導体のポリウロン酸部分には、多価カチオン、とりわけ二価のカルシウムイオン、との結合に適したサイズである上下、交互に並んだポケットが、カルボキシル基とヒドロキシル基により形成される。ポリウロン酸誘導体のポリウロン酸部分が、典型的な普通紙の表面に存在している多価カチオンに結合すると、顔料分散の安定性が破壊される。したがって、紙上で顔料は広がらず、フェザリングのない印刷画像が得られる。

【0025】

なお、本発明のポリウロン酸誘導体は、単純な工程かつ低コストで製造可能である新規化合物として提供される。したがって、本発明の別の様態としては、ポリウロン酸誘導体を含んでなる新規の分散剤が提供される。

【0026】

本発明によるインク組成物中の顔料分散剤の量は、約 0.1～30 重量%であり、より好ましくは 0.1～20 重量%である。

【0027】

<ポリウロン酸部分>

ポリウロン酸は、1, 4-結合ポリ (α -D-ガラクトン酸) および 1, 4-結合ポリ (α -L-グルロン酸) からなるポリウロン酸の群より選択される。ポリウロン酸は、天然物質から得ることができ、少量の他のウロン酸糖類/非ウロン酸糖類を含有することがある。1, 4-結合ポリ (α -D-ガラクトン酸) では、不純物は、一般的に、非ウロン酸糖類、ラムノースである。1, 4-結合ポリ (α -L-グルロン酸) では、不純物は、一般的に、ウロン酸糖類、マンヌロン酸である。本発明に使用される 1, 4-結合ポリ (α -D-ガラクトン酸) の D-ガラクトン酸含量は、85 重量%を超える。より好ましくは、D-ガラクトン酸含量は、90 重量%を超える。最も好ましくは、D-ガラクトン酸含量は、95 重量%を超える。本発明に使用される 1, 4-結合ポリ (α -L-グルロン酸) の L-グルロン酸含量は、80 重量%を超える。より好ましくは、L-グルロン酸含量は、85 重量%を超える。最も好ましくは、L-グルロン酸含量は、90 重量%を超える。

【0028】

1, 4-結合ポリ (α -D-ガラクトン酸) は、レモン、ライム、グレープフルーツ、オレンジ、マンゴ、リンゴ、サンフラワーおよびサトウダイコン等の果実から得られる天然ヒドロコロイドであるペクチンの加水分解および脱エステル化により得ることができる。高水溶性の 1, 4-結合ポリ (α -D-ガラクトン酸) 生成物を加水分解反応溶液より単離するためには、(1) 溶媒を蒸発させる、(2) 生成物の溶解性が低い溶媒の添加により沈殿を促進する、または (1) と (2) の組み合わせを行なう。1, 4-結合ポリ (α -L-グルロン酸)

は、ジャイアントケルプ (*Macrocystis pyrifera*)、ホーステールケルプ (*Laminaria digitata*) およびシュガーケルプ (*Laminaria saccharina*) 等の海草から得られる天然多糖類であるアルギン酸を部分加水分解した後、選択沈殿させることにより得ることができる。選択沈殿は、1, 4-結合ポリ (α -D-グルロン酸) 生成物の水性溶液へ酢酸を至適量添加することにより調整できる。

【0029】

本発明において使用されるポリウロン酸の数平均分子量は、約700～8,000である。より好ましくは、ポリウロン酸の数平均分子量は、約700～約5,000である。

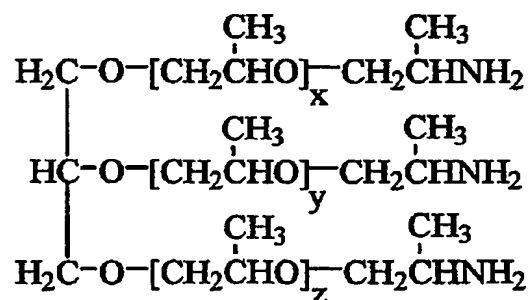
【0030】

＜疎水性ポリマー部分＞

疎水性ポリマー部分は、以下の一般式で表わされるグリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンから誘導される。

【0031】

【化4】



ここで、 $x + y + z$ の総和の平均値は、30以上120以下である。グリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンは、Huntsman Corporation 社 (Performance Chemicals Division、ヒューストン、テキサス州、米国) より市販されている。このような化合物は、ポリウレア系においては、RIMおよびスプレー用途において高反応性ソフトブロックとして使用されている。また、エポキシ系においては、熱可塑性改質剤および接着増進剤として使用されている。また、ポリウレタンのエラストマーお

よびフォームにおいては、改質剤および硬化剤として使用されている。現時点では、Huntsman Corporation社より、平均分子量分布が異なる2種類のグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン、Jeffamine XJT-509およびJeffamine T-5000が市販されている。Jeffamine XJT-509の平均分子量は約3,000で、 $x+y+z$ の総和の平均値は約50である。Jeffamine T-5000の平均分子量は約5,000で、 $x+y+z$ の総和の平均値は約80である。この2種類の製品は、米国特許第6,242,529号のいかなる疎水性ポリマーよりも相当に低い価格で市販されている。Jeffamine XJT-509およびJeffamine T-5000は両方とも、疎水性ポリマーの性質から予測されるように水に不溶であるが、一方、アルコール性溶媒に対する溶解性は極めて高い。 $x+y+z$ の総和が下限値である30に近づいても、このようなグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンは、水に溶解しないと予測され得る。

【0032】

＜2個以上のポリウロン酸の還元末端へのグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンの還元的アミン化＞

本発明のグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンは、2個以上のポリウロン酸の還元末端に還元的アミン化により共有結合的に結合されている。以下に説明するように、還元的アミン化による共有結合的な結合に関しては、考慮すべき重要な事項がいくつかある。

【0033】

第一に考慮すべきことであるが、出発物質であるグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンおよびポリウロン酸の両方とも分子の複雑な混合物であることを明言しておく必要がある。グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンに複雑さをもたらす第一の要因は、1分子当たりのプロピレンオキシド単位の合計数である。通常は、ピーク値付近を中心とするガウス分布近似を取る。プロピレンオキシド単位の合計数を一定にした条件で複雑さをもたらす第二の要因としては、3つの構造の異なるグリセリルヒドロキシル基から延びている3つのポリ（オキシプロピレン）鎖上のプロピレンオキシド単位の数分布がある。ポリウロ

ン酸に複雑さをもたらす唯一の要因は、不純物である糖類を無視すれば、1分子当たりのウロン酸単位の合計数である。本明細書においては、単純化して、出発物質であるポリ（オキシプロピレン）トリアミンおよびポリウロン酸は平均分子量を有す平均構造であるとみなす。しかし、本発明においては複雑な混合物を化合させていることに留意しておく必要がある。極端な組合せ条件（1）高重合度のトリアミンと低重合度のポリウロン酸、または（2）低重合度のトリアミンと高重合度のポリウロン酸、の場合に得られる生成物は、2つの「平均的」出発物質の組合せにより得られた「平均的」生成物とはその特性が著しく異なる場合もある。しかし、極端な組合せによる生成物が全体の生成物の混合物において無視できるものであれば、そのような生成物についての議論をしなくてもよい。

【0034】

上記議論より、本発明における分散剤生成物は、必然的に複雑な混合物となる。理論的には、純粋な成分を得るために両方の出発物質に高価かつ時間のかかる単離方法を適用し、その後、純粋な成分を得るために生成物に高価かつ時間のかかる単離方法を適用することは可能であるが、このような方法は、経済的に不适当であり、分散剤生成物に求められる性能を考慮しても不必要である。

【0035】

分散剤生成物の水溶性の観点から考慮すると、ポリウロン酸を1個だけ共有結合的に結合させただけでは1対1生成物の水溶性が不十分である場合に、所望の水溶性を得るためには、グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン1分子当たりに2個以上のポリウロン酸を結合させなければならないことがわかった。ここで、2つの極端な場合、（1）出発物質であるポリウロン酸の平均分子量が相対的に小さい、および（2）グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンの平均分子量が相対的に大きい、が考慮される。ポリウロン酸の数平均分子量が本発明における仕様下限またはその付近にある場合、1対1生成物の水溶性は期待できない。同様に、例えばJeffamine T-5000のように $x + y + z$ が約80であり、数平均分子量が仕様上限付近にあるグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンの場合、水溶性を獲得するためには、トリアミン1分子当たりに2個以上のポリウロン酸を共有結合的に結合させる必要性があること

を発明者は知見した。理論的には、還元的アミン化により、最大6個のポリウロン酸を1個のグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンに共有結合的に結合させることができるが、本発明における共有結合の好ましい数は2個である。このように2個結合されることで、元々のアミン部分の3個のうち残された非改質の1個に、分散剤の疎水性部分を顔料粒子表面上に吸着させる役割を持たせてもよい。

【0036】

グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン1個当たりに2個以上のポリウロン酸を共有結合的に結合させる上で非常に重要な考慮事項は、反応を均一な溶液中で行う必要があるということである。ポリウロン酸部分は親水性であり、グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン部分は構造上疎水性であるので、適切な溶媒を見つけ出すことが潜在的な問題となる。大量に過剰なグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンを含むメタノール水溶液にポリウロン酸の水溶液をゆっくりと加えることにより均一な溶液が生成されることを発明者は知見した。このような均一溶液での還元的アミン化は、トリアミン1個当たりに2個以上のポリウロン酸が結合されない、つまり1対1生成物を生成する上で有効な方法であるが、これは本発明の範囲外である。この方法を改善する試みとして、グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンのメタノール水溶液をポリウロン酸を2当量以上含む水溶液に加えると、暗黒色の油性生成物がゆっくりと単離される。この生成物を還元的アミン化することで、1対1生成物が生成される。アミン1個のみがグリコシルアミン化されたグリコシルアミン中間物質は、水性反応溶液には明らかに不溶である。さらに、グリコシルアミン化は結果として得られる二相反応溶液では起こらないと予測できる。上記方法における他の水溶液では、2個以上のポリウロン酸が共有結合的に結合した望ましい生成物を得るための有効な反応経路が提供されないことを発明者は知見した。これは、明らかに均一な反応溶液が得られないことが原因である。

【0037】

2個以上のポリウロン酸を共有結合的に1個のグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンに結合させる均一な反応溶液を得るためには、極性が強い非水

溶性溶媒が有効であることを発明者は知見した。この種の実用的な溶媒としては、ジメチルスルホキシド (DMSO)、スルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) および N-メチル-2-ピロリジン (NMP) がある。これらの極性が強い溶媒へのポリウロン酸の溶解を促進するためには、相対的に少量の非水溶性の強酸であるトリフルオロ酢酸を加えることが有効であると知見した。同様にグリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンの溶解を促進するためには、補助溶媒である低分子量アルコールを添加することが有効であると知見した。好ましい方法としては、出発物質であるポリウロン酸とグリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンを適切な当量ほど含む別々の溶液を調整する。その後、溶液を混合して十分に攪拌する。グリコシルアミン化が完了またはほぼ完了するのに十分な時間が経過後、還元的アミン化反応が行われる。

【0038】

当業者に公知の方法の使用により、還元的アミン化反応が行なえる。還元的アミン化は、ボラン化合物、水素化ホウ素化合物またはシアノ水素化ホウ素化合物を使用することによって、均一な溶液中で簡便に行われる。一般的に使用されるボラン化合物は、ボラン-アンモニア化合物、ボラン-tert-ブチルアミン化合物、ボラン-N, N-ジエチルアニリン化合物、ボラン-N, N-ジイソプロピルエチルアミン化合物、ボラン-ジメチルアミン化合物、ボラン-N-エチル-N-イソプロピルアニリン化合物、ボラン-4-エチルモルホリン化合物、ボラン-モルホリン化合物、ボラン-ピリジン化合物、ボラン-トリエチルアミン化合物、およびボラン-トリメチルアミン化合物等である。一般的に使用される水素化ホウ素化合物は、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウムおよび水素化ホウ素テトラブチルアンモニウム等である。一般的に使用されるシアノ水素化ホウ素化合物は、シアノ水素化ホウ素ナトリウム、シアノ水素化ホウ素カリウム、シアノ水素化ホウ素リチウムおよびシアノ水素化ホウ素テトラブチルアンモニウム等である。

【0039】

簡便かつ選択的な別の方法としては、金属触媒を使用する不均一接触水素化が

ある。一般的な金属触媒としては、すべての第8族金属が対象となるが、ニッケル、パラジウム、白金およびルテニウムが好ましい。この金属触媒は、担持させた形で使用してもよいし、担持させないで使用してもよい。水素圧力は100 psi (6.895×10^5 Pa) を超えるが、700 psi (4.827×10^6 Pa) を超える圧力がより好ましい。反応温度は10～100°Cであるが、30～60°Cがさらに好ましい。還元的アミン化に使用できるが、選択性のより低い試薬としては、1) 亜鉛と塩酸、2) 鉄ペンタカルボニルとアルコール性水酸化カリウム、および3) ギ酸などがある。

【0040】

生成物の単離は、当業者に公知の方法により行なえる。還元的アミン化を溶解性ボラン化合物またはボラン塩を使用して行った場合、生成物の単離に好ましい第1のステップは、反応溶液を減圧下で完全蒸留することである。最後に、反応生成物を完全に反応してない還元剤およびその反応生成物を選択的に溶解する溶媒で洗浄し、乾燥する。還元的アミン化が不均一接触水素化で行われた場合、不溶性の水素化触媒を濾過により最初に除去した後で、上記と同様に生成物を単離する。洗浄ステップは必ずしも必要ではなく、反応溶液の蒸留後に生成物を乾燥させてもよい。

【0041】

乾燥させた生成物を適切な塩基（例を以下に示す）に溶解して中和溶液を調整する。生成物の純度が重大事項である場合は、限外濾過により、さらに精製を行なうことが好ましい。

【0042】

上記記載の還元的アミン化プロセスは、当業者に公知の方法のバッチプロセスまたは連続プロセスのどちらにもよっても行なえる。

【0043】

<顔料>

本発明における顔料には、有機または無機顔料からなる群から少なくとも1種類が選択される。本発明における「顔料」とは、不溶性着色剤のことである。

【0044】

顔料粒子の大きさは、顔料分散インクがインクジェット印刷装置、とりわけ典型的に直径が10～50ミクロンの範囲にある吐出ノズルを通して自由に飛翔するに十分な程度に小さくしなければならない。顔料の粒径は、好ましくは10ミクロン以下、より好ましくは0.1ミクロン以下である。

【0045】

選択された顔料は、乾燥または湿潤の形態で使用できる。通常、顔料は水性媒体中で製造され、この顔料は水湿潤プレスケーキとして得られる。このプレスケーキの形態では、顔料は、乾燥形態ほどの凝集はしない。顔料分散剤の製造にあたり、湿潤プレスケーキの形態での顔料は、乾燥顔料ほどの解凝集を必要としない。

【0046】

本発明において利用可能な顔料としては、以下のものなどが挙げられる：シムラーファーストイエローGF（大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー12）、シムラーファーストイエローGRF（大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー13）、シムラーファーストイエロー5GF（大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー14）、Irgalite Yellow CG（Ciba-Geigy社製；C. I. ピグメントイエロー16）、シムラーファーストイエローHGF（大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー17）、シムラーファーストイエロー4117（大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー73）、シムラーファーストイエロー4191N（大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー74）、シムラーファーストイエロー4181（大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー83）、Chromophthal Yellow 3G（Ciba-Geigy社製；C. I. ピグメントイエロー93）、Chromophthal Yellow GR（Ciba-Geigy社製；C. I. ピグメントイエロー95）、シムラーファーストイエロー4186（大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー97）、Hansa Brilliant Yellow 10GX（Hoechst Celanese社製；C. I. ピグメン

トイエロー98)、Permanent Yellow G3R-01 (Hoechst Celanese社製; C. I. ピグメントイエロー114)、Chromophthal Yellow 8G (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントイエロー128)、Irgazin Yellow 5GT (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントイエロー129)、Hostaperm Yellow H4G (Hoechst Celanese社製; C. I. ピグメントイエロー151)、シムラーファーストイエロー4192 (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントイエロー154)、Hostaperm Orange GR (Hoechst Celanese社製; C. I. ピグメントオレンジ43)、Paliogen Orange (BASF社製; C. I. ピグメントオレンジ51)、シムラーブリリアントカーミン (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントレッド57:1)、ファーストゲンスーパーマゼンタ (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントレッド122)、Paliogen Red L3870 (BASF社製; C. I. ピグメントレッド123)、Hostaperm Scarlet GO (Hoechst Celanese社製; C. I. ピグメントレッド168)、Permanent Rubine F6B (Hoechst Celanese社製; C. I. ピグメントレッド184)、Monastral Magenta (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントレッド202)、Monastral Scarlet (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントレッド207)、ファーストゲンブルーGP-100 (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントブルー15:2)、ファーストゲンブルーGNPR (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントブルー15:3)、ファーストゲンブルーGNPS (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントブルー15:4)、Micracet Blue R (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントブルー60)、ファーストゲングリーンS (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントグリーン7)、ファーストゲングリーン2YK (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントグリーン36)、ファーストゲンスーパーレッド (大日本インキ化学工業株

式会社製; C. I. ピグメントバイオレット 19)、ファーストゲンスーパーバイオレット (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントバイオレット 23)、Monastrol Maroon RT-229-D (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントバイオレット 42)、Raven 1170 (Columbian Chemicals社製; C. I. ピグメントブラック 7)、スペシャルブラック 4A (Degussa社製; C. I. ピグメントブラック 7)、S160 (Degussa社製; C. I. ピグメントブラック 7)、S170 (Degussa社製; C. I. ピグメントブラック 7)、および FW18 (Degussa社製; C. I. ピグメントブラック 7)。

【0047】

本発明のインク組成物中における顔料の量は、約 0.1～20 重量%、より好ましくは 0.1～10 重量%が好ましい。

【0048】

<水>

水は、本発明の顔料分散水性インク組成物のための主要溶媒である。インク組成物に含ませることができる追加成分をさらに以下に示す。本発明によるインク組成物中の水性キャリア媒体の量は、70～99.8 重量%である。

【0049】

<塩基>

顔料分散剤のポリウロン酸部分を水性媒体に可溶化させるために、カルボン酸官能基の一部または全ての中和を必要とすることがある。このための適切な塩基としては、有機塩基、アルカノールアミン、アルカリ金属水酸化物およびそれらの混合物などが挙げられる。適切な塩基としては、例えば、以下のものが挙げられる: メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルーモノエタノールアミン、N, N-ジメチルーモノエタノールアミン、N-メチルージエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、アンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウムおよび水酸化セシウム。

【0050】

＜水溶性補助溶媒＞

上記した成分の他に、インクは、任意に1種以上の水溶性有機溶媒を含有できる。水溶性有機溶媒は、よく知られており、(1) イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類、(2) アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、(3) テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、(4) エチルアセテート、プロピレンカルボネート等のエステル類、(5) エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2-ヘプタンジオール、チオジグリコール、グリセロール等の多価アルコール類、(6) エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノsec-ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノtert-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-アミルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノsec-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルおよびジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等の多価アルコール類の低級ア

ルキルエーテル、(7) 尿素、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等の窒素含有化合物、(8) ジメチルスルホキシド、テトラメチルスルホキシド等のイオウ含有化合物がある。インクに使用される補助溶媒の総量は特に限定されないが、好ましくは、補助溶媒は0.5～40重量%の範囲で存在する。

【0051】

<他の成分>

上記で記載した成分の他に、インクは、アニオン性または非イオン性界面活性剤からなる群から選択される1種以上の浸透性付与界面活性剤を任意に含有してよい。アニオン界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホネートおよび高級アルコールリン酸エステル塩等が挙げられる。非イオン界面活性剤としては、例えば、アセチレンジオールのエチレンオキシド付加物、高級アルコールのエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキシド付加物、脂肪族エチレンオキシド付加物、高級アルコール脂肪酸エステルのエチレンオキシド付加、高級アルキルアミンのエチレンオキシド付加、脂肪酸アミドのエチレンオキシド付加、ポリプロピレングリコールのエチレンオキシド付加、多価アルコールの脂肪酸エステル、アルカノールアミン脂肪酸アミドおよびエチレンオキシド-プロピレンオキシドコポリマー等が挙げられる。米国、18195、ペンシルベニア州アレントアウンにある Air Products and Chemicals Inc. 社より市販されているアセチレン系ジオールまたはアセチレン系ジオールのエチレンオキシド付加物が好ましく使用される。これらの例としては、サーフィノール104 (テトラメチルデシンジオール)、サーフィノール465 (エトキシ化テトラメチルデシンジオール)、サーフィノールCT-136 (アセチレン系ジオールとアニオン界面活性剤との配合物)、サーフィノールGA (アセチレン系ジオール配合物) およびサーフィノールTG (エチレングリコールへのアセチレン系ジオール配合物) が挙げられる。ドイツのBYK Chemie GmbH社より市販されているエトキシ化/プロポキシ化シリコン系界面活性剤も好ましく使用される。インクにおける浸透性付与界面活性剤の使用量は、特に限定されないが、好ましくは、0.01～5重量%の範囲である。インクは、上記の浸透性付与界

面活性剤の他、pH緩衝剤、殺生剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、腐蝕防止剤および酸化防止剤などの添加剤を含有してもよい。インクの全ての組成物の量は、インク粘度が20℃で10cps未満であるように選択される。

【0052】

<インクの調製>

本発明のインク組成物は、適当な方法を用いて、上記した成分を分散・混合することにより1工程で調製できる。また、インク組成物は、1)上記した成分の一部を分散・混合し、2)その後、残りの成分を分散液に添加・混合することにより、2工程で調製することもできる。分散工程は、ボールミル、サンドミル、アトリッター、ミニミル、ロールミル、アジテータミル、Henshelミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ジェットミルまたはオングミルを用いて、均一な分散液が得られるように行なうことができる。

【0053】

まず着色インクを濃縮形態で調製した後、この濃縮分散液を希釈してインクジェットプリンタに使用するのに適切な濃度にするのが望ましい。また、一般的に、顔料分散水性インク組成物を、好ましくは金属メッシュフィルタまたはメンブレンフィルタを用いて、濾過することが望ましい。濾過は、濾過されているインク組成物に圧力を加えるか、濾過装置の受容端の圧力を減少することによって行なってもよい。遠心分離を使用して、インクジェットプリンタのプリントヘッドのノズルを詰まらせる原因となる大きな粒子を除去してもよい。

【0054】

【実施例】

本発明を以下に具体的な実施例等によってさらに詳細に説明する。

【0055】

<ポリガラクトロン酸の製造>

温度計、オーバーヘッドスターラおよび冷却器を取り付けた四口1L丸底フラスコを温度調節ができる加熱用マントルにぴったりと入れた。81%のギ酸溶液600g(脱イオン水と88%試薬級のギ酸(関東化学株式会社製)より調製した)をフラスコに加えた。次に、ゆっくりと攪拌しながらギ酸溶液を90℃まで

に加熱した。激しく攪拌しながら、パウダー・ファンネルを使用してリング由来のペクチン 45 g (Classic AM 201、Herbstreith & Fox 社製、ドイツ) を加熱したギ酸溶液にゆっくりと加えた。フラスコの四つ目の口は、窒素流でシステム内を急速にパージした後、ガラス栓で栓をした。パージ後、オイルバブラーに接続した窒素インレットアダプターを冷却器の頂部に取り付け、遅目に調整した窒素流をオイルバブラーを通して、流し始めた。ペクチンは、30 分間激しく攪拌することにより、完全に溶解した。次に、溶液を穏やかに攪拌しながら、溶液を加熱還流の状態まで加熱した。攪拌しながら加熱還流を連続 90 分間行ない、その後、溶液を約 40℃ までに自然冷却した。少量の茶色の不溶性不純物を除去するために、この温かい溶液をワットマン濾紙 No. 1 で濾過して、1 L の三角フラスコに濾液を移した。それから、集めた濾液を 1 L のナス型フラスコに移した。ウォーターバス温度を 60℃ に設定し、循環型アスピレータ装備のロータリーエバポレータを使用して、フラスコ内に粘度のある薄茶色の油性残留物が析出するまで、溶液を蒸発させた。フラスコにエタノールを 700 mL 加えると、黄色がかった白色結晶固体の沈殿が直ちに発生した。受容フラスコ内を減圧するためにアスピレータを使用し、固体を微細な多孔質ガラス濾過器 (孔径 16 ~ 40 ミクロン) で濾過して集めた。固体を約 400 mL のエタノールで 2 回洗浄し、自然乾燥させた。最後に、恒量となるまで、固体を真空乾燥させた。生成物の収量は 32.7 g であった。また、生成物は、ジメチル-d₆ スルホキシド ((CD₃)₂SO) およびトリフルオロ酢酸-d₁ (CF₃CO₂D) 溶液中での ¹H NMR によっても構造が決定された。この両方のスペクトルは、高純度のポリガラクトロン酸の混合物のものと同一であった。生成物の平均分子量の粗い測定として、マルトオリゴマーおよびデキストラン標準を参照したゲル浸透クロマトグラフ分析を行った。日立モデル L-6000 ポンプをガスクロ工業モデル 556 恒温炉、Shodex モデル RI SE-52 示差屈折率検出器および日立モデル D2520 GPC インテグレータと共に使用した。TSK PWXL ガード・コラム (内径 6 mm × 4 cm) を装着した TSK-GEL G3000 PWXL コラム (内径 7.8 mm × 30 cm) を使用して分析を行った。溶出液には、りん酸二水素ナトリウム二水和物 0.06 モルと水

酸化ナトリウム 0.036 モルを含むリン酸緩衝液 (pH 7) を使用した。流量は 0.8 ml/分で、コラム温度 25℃を維持した。溶出液の試料濃度が 1 重量%となるように調整し、注入量は 40 マイクロリットルとした。標準溶液である マルトトリオース、マルトテトロース、マルトペントース、デキストラン 1080 g/モル、デキストラン 4440 g/モルおよびデキストラン 9890 g/モルを参照曲線の確立のために使用した。参照曲線から、ポリガラクトロン酸試料の平均分子量は約 7300 g/モルとなった。

【0056】

<ポリグルロン酸の製造>

1000 mL ビーカーに入れた脱イオン水 450 mL にアルギン酸 150 g (超低粘度アルギン酸、株式会社紀文フードケミファ製) を加え、スラリー状にした。オーバーヘッドスターラでスラリーを攪拌しながら、このスラリーに水酸化リチウム水和物 28.0 g を加えた。アルギン酸が溶解して、pH 値が約 4.15 の溶液が得られた。脱イオン水を加えて全体の体積を 600 mL にした。次に、攪拌しながら、31 重量%の過酸化水素水 100 g および消泡剤として n-ノニルアルコール 2 mL を加えた。硫酸第一鉄七水和物 0.65 g を含む溶液 40 mL を新しく作り、攪拌しながらそれをアルギン酸/過酸化水素溶液に加えた。この溶液を 4 時間激しく攪拌した。この間、顕著な発熱が観察され、その後鎮まった。まだこの溶液が暖かい間 (約 40℃) に、ワットマン濾紙 No. 1 で濾過した。室温まで冷却してから、濾液を 1 L のナス型フラスコに移した。ウォーターバス温度を 60℃に設定し、ロータリーエバポレータを使用して、溶液体積を約 250 mL にまで濃縮した。次に、水洗しながら溶液を 1 L ビーカーに移し、全体積が最大で 300 mL となるようにした。この溶液を激しく攪拌しながら、氷酢酸を 300 mL ゆっくりと加えると、固体が沈殿した。沈殿した固体を微細な多孔質ガラスフィルター (孔径 16~40 ミクロン) で吸引濾過して集めた。湿った固体を脱イオン水約 100 mL と共に 1 L ビーカーに移した。固体と水を激しく攪拌して、均一なスラリーが得られるようにした。スラリーを攪拌しながら、95%エタノール 800 mL をゆっくり加えた。1 時間攪拌後、固体を微細な多孔質ガラスフィルター (孔径 16~40 ミクロン) で吸引濾過して集めた

。固体を95%エタノールで数回洗浄し、それから自然乾燥させた。最後に、恒量となるまで、固体を真空乾燥させた。生成物の収量は18.5gであった。生成物は、ジメチルー-d₆スルホキシド((CD₃)₂SO)およびトリフルオロ酢酸-d₁(CF₃CO₂D)溶液中での¹H NMRによって構造が決定された。これらのスペクトルは、そのほとんどがポリグルロン酸である、純粋なポリグルロン酸の混合物とポリウロン酸の混合物のものと同一であったが、少量のマンヌロン酸を不純物として含んでいた。混合物中のグルロン酸含量は、85重量%を超えた。生成物の平均分子量の粗い測定として、上記と同様にマルトオリゴマーおよびデキストラン標準を参照したゲル浸透クロマトグラフ分析を行った。参照曲線から、ポリグルロン酸試料の平均分子量は約6200g/モルとなった。

【0057】

<顔料分散剤A>

<グリセリルポリ(オキシプロピレン)トリアミンの2個以上のポリガラクトツロン酸還元末端への還元的アミン化>

1Lビーカーに入れた1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノン(DMI)450mLとトリフルオロ酢酸6gの溶液に、上記の通り製造したポリガラクトツロン酸60gを加え、スラリー状にした。磁気攪拌子で攪拌しながら、混合物を約50℃にまで加熱し、ポリガラクトツロン酸のほとんどを溶解した。磁気攪拌子で攪拌しながら、40gのグリセリルポリ(オキシプロピレン)トリアミン(Jeffamine T-5000、x+y+zが約80、Huntsman Corporation社製、Performance Chemicals Division、ヒューストン、テキサス州、米国)を500mLビーカーに入れた1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノン(DMI)200mLに溶解した。ポリガラクトツロン酸溶液を激しく攪拌しながら、ポリガラクトツロン酸溶液にグリセリルポリ(オキシプロピレン)トリアミン溶液を素早く加えた。得られた均一な薄茶色溶液を口の大きいポリエチレン製の1Lサンプル・ボトルに移した。サンプル・ボトルのネック部分にテフロン(登録商標)製テープを巻き、ボトルにキャップを被せて密封した。サンプル・ボトルを40℃の恒温炉内で48時間保

存した。サンプル・ボトルを炉から取り出し室温になるまで自然冷却した。冷めたボトルを開けて、15 g のボランージメチルアミン錯体を加えて、ボラン化合物が溶解するまで混合物をかき混ぜた。サンプル・ボトルを前と同様に密封し、同じ40℃の恒温炉で22時間保存した。この22時間の間に溶液から著しい量の固体が沈殿した。サンプル・ボトルを炉から取り出し室温になるまで自然冷却した。冷めたボトルを開けて、トリフルオロ酢酸を少量ほど加え、均一溶液となるまで混合物をかき混ぜた。加えたトリフルオロ酢酸の量は約10 gであった。サンプル・ボトルを前と同様に密封し、同じ40℃の恒温炉で48時間保存した。サンプル・ボトルを炉から取り出し室温になるまで自然冷却した。冷めたボトルを開けて、5 L ビーカーに入れ激しく攪拌したイソプロパノール4 L に内容物を注いだ。pHメーターで混合物のpHをモニタし、混合物のpHが約8より大きくなるまで水酸化リチウム10重量%の溶液を十分に攪拌した混合物に滴下した。攪拌した混合物を15時間ほど静置した。分離された薄黄色の上澄み液をデカンテーションで分離し、捨てた。混合物にイソプロパノールを加えて全体積を4.5 L としてから、混合物を2時間激しく攪拌し、21時間ほど静置した。上澄み液のデカンテーション、イソプロパノールの添加、攪拌、静置という一連の一般的なプロセスを3回繰り返した。静置後、ほとんど無色の上澄み液を前と同様に分離して捨てた。5 L ビーカーに入れた混合物を30分間ほど超音波浴で処理することで、残った混合物を均質化した。固体生成物は、混合物を50 mL チューブに入れて8分間20,000 rpmで遠心分離することで得た。遠心チューブを十分に換気されたドラフトボックスに24時間静置した。この短い乾燥時間で、固体が遠心チューブの側壁から単離された。半乾燥状態の固体をサンプル・ボトルに移し、減圧下で乾燥し恒量とした。粗生成物の収量は88 gであった。粗生成物を脱イオン水800 mLに溶解し、0.2ミクロンのメンブレンフィルタで濾過した。濾液を1 L フラスコに移した。溶液を攪拌しながら、分子量10,000等級のメンブレン孔径である再生セルロースプレート（部品番号P2C010C01）1枚で構成されたMillipore Pellicon 2 Miniシステムを使用した限外濾過により、溶液を精製した。精製された液体は元の容器に再循環され、一方、浸透溶液を含む不純物を回収後に捨てた。除去

された浸透溶液を補うために、1 Lのフラスコに脱イオン水を定期的に加えた。限外濾過により溶液体積を約400 mLにまで濃縮した。回収した浸透溶液の全体積は約5 Lであった。pHメーターで溶液pHをモニタし、pHが8.9になるまで、溶液を十分に攪拌しながら水酸化リチウム5重量%溶液を滴下した。この操作により精製した溶液を、加圧下で0.2ミクロンのメンブレンフィルタにより濾過して、少量の固体不純物を除去した。溶液2 gを正確に測定し、70℃の恒温炉中で加熱乾燥させ、恒量とした。試料の乾燥重量を正確に測定し、乾燥前の重量と乾燥重量の差から溶液中の固体濃度を計算した。この計算により、溶液中の固体濃度14.6重量%を得た。

【0058】

<顔料分散剤B>

<グリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンの2個以上のポリグルロン酸還元末端への還元的アミン化>

1 Lビーカーに入れた1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノン (DMI) 450 mLとトリフルオロ酢酸6 gの溶液に、上記の通り製造したポリグルロン酸56 gを加え、スラリー状にした。磁気攪拌子で攪拌しながら、混合物を約50℃にまで加熱し、ポリグルロン酸のほとんどを溶解した。磁気攪拌子で攪拌しながら、44 gのグリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミン (Jeffamine T-5000、 $x+y+z$ が約80、Huntsman Chemicals Division社製、Performance Chemicals Division、ヒューストン、テキサス州、米国) を500 mLビーカーに入れた1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノン (DMI) 200 mLに溶解した。ポリグルロン酸溶液を激しく攪拌しながら、ポリグルロン酸溶液にグリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミン溶液を素早く加えた。得られた均一な薄茶色溶液は、上記の顔料分散剤Aの調整と同様に処理した。顔料分散剤Bの粗収量は84.5 gであった。最終溶液中の固体顔料分散剤Bの濃度は14.3重量%と計算された。

【0059】

<顔料分散剤C>

<比較例 アクリル樹脂>

J o n c r y l 6 2 (S C J o h n s o n P o l y m e r 社製; アクリル樹脂溶液; 34重量%固体) を顔料分散剤の調製用を使用した。

【0060】

<顔料分散剤D>

<比較例 ブチルメタクリレート-メチルメタクリレート-メタクリル酸樹脂>

本例で使用されたポリマー分散剤は、米国特許第5,085,698号に従って製造されたブチルメタクリレート//メチルメタクリレート/メタクリル酸のブロックコポリマー (BMA//MMA/MA) であった。ブロックコポリマーを水酸化カリウムで中和し、25重量%固体の溶液になるように希釈した。この溶液を5ミクロンのメンブレンフィルタで濾過した。

【0061】

<顔料分散液の一般的調製法>

下記にリストした成分を混合し、混合物をE i g e r M o t o r m i l l M 2 5 0 V S E - E X J (E i g e r J a p a n 社製) を使用して分散させた。ミリングに使用したガラス球 (直径: 1.0mm) の全体積は、175mL であった。ミリングは、4500rpmで30時間行った。

【0062】

顔料	30g
顔料分散剤溶液 (上記のA、B、CまたはD)	表1参照
脱イオン水	表1参照

顔料分散液の収量は約200gであった。表1に示す顔料分散液を調製した。すべての分散液について、平均粒径は100~120ナノメートルであった。

【0063】

【表 1】

顔料分散液	顔料	顔料分散剤溶液 (重量)	脱イオン水 (重量)
ブラック A	Black FW 18 (Degussa)	顔料分散剤 A 103 g	117 g
ブラック B	Black FW 18 (Degussa)	顔料分散剤 B 105 g	115 g
シアン A	Toner Cyan B (Clariant)	顔料分散剤 A 123 g	97 g
シアン B	Toner Cyan B (Clariant)	顔料分散剤 B 126 g	94 g
イエロー A	Toner Yellow HG (Clariant)	顔料分散剤 A 123 g	97 g
イエロー B	Toner Yellow HG (Clariant)	顔料分散剤 B 126 g	94 g
マゼンタ A	Toner Magenta E0 (Clariant)	顔料分散剤 A 123 g	97 g
マゼンタ B	Toner Magenta E0 (Clariant)	顔料分散剤 B 126 g	94 g
比較例 ブラック A	Black FW 18 (Degussa)	顔料分散剤 C 44 g	176 g
比較例 ブラック B	Black FW 18 (Degussa)	顔料分散剤 D 60 g	160 g
比較例 シアン	Toner Cyan B (Clariant)	顔料分散剤 D 72 g	148 g

【0064】

<インクの一般的調製法>

攪拌しながら、下記にリストした成分を順番にビーカーに入れた。混合物を 3 時間攪拌した。次に、インクジェットプリンタに適合するインクを得るため、混合物を 8 ミクロンのメンブレンフィルタで濾過した。

【0065】

顔料分散液

表 2 参照

脱イオン水

表 2 参照

補助溶媒

表 2 参照

サーフィノール 465 (アセチレンジオールのエチレンオキシド付加体:

Air Products 社製)

1 g

表 2 に示すインクを調製した。表 2 では以下の補助溶媒に、以下の略号を使用した。グリセロール = g l y、ジエチレングリコール = D E G、トリエチレングリコール = T E G、テトラエチレングリコール = T e E G、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル = D E G-m B E、トリエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル = T E G-m B E および 1, 2-ヘキサンジオール = H D。

【0066】

【表 2】

試料	顔料分散液 (重量)	水 (重量)	補助溶媒 (g 重量)
実施例 1	ブラック A 50 g	29 g	gly (12)、TeEG (4)、HD (3)、TEG-mBE (1)
実施例 2	ブラック A 50 g	28 g	gly (12)、TeEG (5)、HD (2.5)、TEG-mBE (1.5)
実施例 3	ブラック B 50 g	28 g	gly (12.5)、TeEG (2)、DEG (2.5)、HD (3)、DEG-mBE (1)
実施例 4	ブラック B 48 g	24.5 g	gly (13)、TEG (7)、HG (1.5)、TEG-mBE (5)
実施例 9	シアン A 34 g	35 g	gly (20)、TEG (5)、DEG-mBE (5)
実施例 10	シアン B 32 g	37.5 g	gly (20)、TEG (5)、HD (2.5)、TEG-mBE (2)
実施例 15	イエロー A 41 g	28 g	gly (18)、TEG (7)、HD (2)、DEG-mBE (3)
実施例 16	イエロー B 42 g	26 g	gly (21)、TeEG (2)、DEG (3)、TEG-mBE (5)
実施例 17	マゼンタ A 43 g	31 g	gly (15)、TEG (5)、DEG-mBE (5)
実施例 18	マゼンタ B 43 g	35 g	gly (13)、TEG (4)、HD (3)、TEG-mBE (1)
比較例 1	比較例 ブラック A 50 g	30 g	gly (11)、TEG (4)、HD (3)、DEG-mBE (1)
比較例 2	比較例 ブラック B 50 g	29 g	gly (12)、TEG (4)、HD (3)、DEG-mBE (1)
比較例 3	比較例 シアン 32 g	37 g	gly (20)、TEG (5)、DEG-mBE (5)

【0067】

上記のインクは、下記のように、普通紙での全体的信頼性、印字品質に基づいて評価した。

【0068】

＜連続印刷試験＞

上記インクの連続印刷条件下における信頼性は、以下のようにして評価した。まず、インクを脱泡し、熱シール性アルミニウムパックにシールした。次に、インクをPM-900Cプリンタ（セイコーエプソン社製）の黒インクプリントヘッドに装填した。最初に、ノズル全部を使用するラインパターンを印刷して、インクが全てのノズルから良好な方向性で吐出される状態であることを確認した。

（ノズルから吐出されるインク液滴の角偏差は、正常状態のノズル面に対して約 $\pm 0.5^\circ$ 以内）。印刷パターンを、1インチ当たり360ドットのベタブロックパターンに変え、A4サイズ of 用紙全面に印刷するようにした。この時の印刷速度は、比較的に高速で、1分当たり4枚であった。ブロックパターンおよびラインパターンを印刷用紙に連続印刷して、100枚ごとに、飛行曲がり、ノズルの詰まり、またはベタブロックの光学濃度の減少（5%未満）がないかどうかを評価した。比較例1を除く試験したインクの全てについて、印刷した10,000枚の用紙に関して、飛行曲がり、ノズルの詰まり、またはベタブロックの光学濃度の減少が観察されなかった。これは、信頼性が許容レベルにあることを意味する。一方、比較例1については、5,000枚未満で飛行曲がりが生じた。

【0069】

＜長期保存試験＞

上記インクのプリントヘッドにおける長期間保存についての信頼性は、以下のようにして評価した。まず、インクを脱泡し、熱シール性アルミニウムパックにシールした。次に、インクをMJ-510Cプリンタ（セイコーエプソン社製）の黒インクプリントヘッドに装填した。最初に、ノズル全部を使用するラインパターンを印刷して、インクが全てのノズルから良好な方向性で吐出される状態であることを確認した。次に、インク供給源をプリントヘッドから外し、それからプリントヘッドをプリンタから取り外した。プリントヘッドを、キャップをせずに、恒温オープン中40°Cに4日間保存した。プリントヘッドをプリンタに再び取り付け、インク供給源をプリントヘッドに再び取り付けした。プリンタのクリーニング操作を実施した後、ノズルの全てを使用するラインパターンの印刷を行なった。クリーニング操作とそれに続くラインパターンの印刷を、全てのノ

ズルにより良好な方向性で印刷できるまで、繰り返した。比較例 1 を除く試験したインクの全てについて、完全に回復するのに必要とするクリーニング回数は、4 回以下であり、これは信頼性が許容レベルにあることを意味する。一方、比較例 1 については、クリーニング操作を 10 回行なった後でも、全てのノズルの完全回復は達成できなかった。

【0070】

<熱サイクル試験>

上記インクの 2 つの極端な温度 (-30°C および 60°C) での信頼性は、以下のようにして評価した。まず、インクを脱泡し、30 mL のガラス製試料瓶に密封した。試料瓶を 60°C の恒温オープンに入れ、この温度条件下で 24 時間保存した。試料を恒温オープンから取り出し、 -30°C の冷凍庫に移し、この温度条件下で 24 時間保存した。この二温度サイクルを合計 10 サイクルが完了するまで繰り返した。最後のサイクルの後、インクを解凍して室温に戻し、ガラス製試料瓶を震盪することなく逆さまにし、試料瓶の底に析出物がないか調べた。比較例 1 を除く試験したインクの全てについて、析出物は観察されなかった。これは、信頼性が許容レベルにあることを意味する。一方、比較例 1 については、析出物が観察された。

【0071】

<乾燥時間試験>

ベタブロックパターンを印刷し、印刷したパターンを 5 秒ずつ間隔を増やしながら拭き取るにより、上記のインクの乾燥時間を評価した。印刷は、PM-930C プリンタ (セイコーエプソン社製) と Xerox 4024 紙を使用して実施した。試験したインクの全てについて、乾燥時間は 5 秒未満であった。これは、乾燥時間が許容レベルの速さであることを意味する。

【0072】

<印字品質試験>

印字品質は、PM-930C プリンタ (セイコーエプソン社製) を使用して、以下のように評価した。標準的な日本の漢字を、ゴシックおよび明朝を用いて 4 ポイントの文字の大きさを印刷した。普通紙の代表として Xerox 4024 紙

を使用し、印字サンプルを720dpiで印刷した。印字サンプルを光学顕微鏡を使用して観察し、評価した。印字品質は、以下の基準に従って評価した。評価（A）：漢字が鮮明であり、かつ文字の内部空白にインクの入り込みがない。評価（B）：漢字は鮮明であるが、画数が約15を超える漢字において文字の内部空白にインクの入り込みが見られる。評価（C）：漢字が鮮明でなく、画数が約10を超える漢字において内部空白に顕著なインクの入り込みが見られる。印字品質試験の結果は、以下の表3に示した。

【0073】

【表3】

試料	印字品質
実施例1	A
実施例2	A
実施例3	A
実施例4	A
実施例5	A
実施例6	A
実施例7	A
実施例8	A
実施例9	A
実施例10	A
実施例11	A
実施例12	A
実施例13	A
実施例14	A
実施例15	A
実施例16	A
実施例17	A
実施例18	A
比較例1	C
比較例2	B
比較例3	B

【0074】

上記の表3の結果より分かるように、本発明におけるインクの全てが、普通紙

での印刷試験において優れた結果を示した。

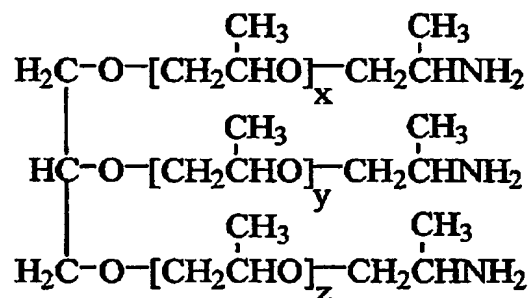
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 とりわけ普通紙において、信頼性のある印刷性能を得られるとともに、印字品質の優れた印刷画像が得られる顔料分散水性インク組成物を提供する。また、顔料分散水性インク組成物の構成物である顔料分散剤を、単純な工程かつ低コストで製造し、提供する。

【解決手段】 インクは、主溶媒としての水と、顔料と、顔料分散剤とを含有する。該顔料分散剤は、2個以上のポリウロン酸の還元末端に1個のグリセリルポリ(オキシプロピレン)トリアミンが還元的にアミン化されてなるポリウロン酸誘導体である。該グリセリルポリ(オキシプロピレン)トリアミンは、下記的一般式で表わされ、 $x + y + z$ の総和の平均値は、30以上120以下である。

【化1】



【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 0 3 4 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 3 6 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

氏 名

セイコーエプソン株式会社